

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 janvier 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/05340 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

H01L 21/316

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/02189

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2001 (06.07.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/08920

7 juillet 2000 (07.07.2000)

FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
THALES [FR/FR]; 173, boulevard Haussmann, F-75008
Paris (FR).

(74) Mandataire : **ESSELIN, Sophie**; Thales Intellectual
Property, 13, av. du Prés. Salvador Allende, F-94117
Arcueil Cedex (FR).

(81) État désigné (national) : US.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

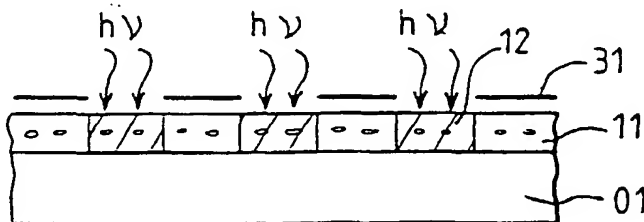
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **GAUCHER,
Philippe** [FR/FR]; Thales Intellectual Property, 13, av. du
Prés. Salvador Allende, F-94117 Arcueil Cedex (FR).

(54) Title: **CROSSLINKED RESIN AND METHOD FOR MAKING OXIDES USING SAME**

(54) Titre : **RESINE RETICULEE ET PROCEDE DE FABRICATION D'OXYDES UTILISANT CETTE RESINE RETICULEE**



(57) Abstract: The invention concerns a crosslinked resin and its use for making ceramic or glass patterns at the surface of a substrate. Said resin is obtained by mixing in a solvent one or several simple or complex metal or silicon alkoxides, acetylacetone and hexamethylene tetramine, then heating and subjecting said mixture to an exposure. The invention is applicable to ferroelectric storage units, integrated capacitors, piezoelectric transducers.

(57) Abrégé : L'invention concerne une résine réti-
culée et son application à la fabrication de motifs céramique ou de verre à la surface d'un substrat. Cette résine est obtenue à partir
du mélange dans un solvant d'un ou plusieurs alcoxydes simples ou complexes de métal ou de silicium, d'acétylacétone et d'hexa-
méthylène tétramine puis chauffage et insolation dudit mélange. Applications: mémoires ferroélectrique, condensateurs intégrés,
transducteurs piézo-électriques.

WO 02/05340 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RESINE RETICULEE ET
PROCEDE DE FABRICATION D'OXYDES
UTILISANT CETTE RESINE RETICULEE**

5

Le domaine de l'invention est celui des oxydes en couche mince et plus précisément des oxydes sous forme de verre ou de céramique
10 obtenus par des procédés sol gel.

De manière classique, le procédé sol gel permet à partir d'une solution colloïdale à base d'alcoxydes métalliques ou d'alcoxyde de silicium de fabriquer des poudres ou des couches minces d'oxydes sous forme de verre ou de céramique.

15 Plus précisément les alcoxydes sont mis en solution dans un solvant, leur hydrolyse mène à la condensation de réseaux polymériques d'oxydes et d'hydroxydes. Néanmoins, il n'est pas évident de contrôler le taux et la cinétique d'hydrolyse lorsqu'il s'agit de la synthèse de phases complexes contenant un grand nombre d'éléments aux propriétés
20 différentes.

On peut difficilement contrôler à la fois l'homogénéité chimique que permet l'abaissement de la température de synthèse et la rhéologie souhaitable pour l'obtention d'un dépôt en couche mince.

Il est possible de modifier la viscosité et l'élasticité des solutions
25 préparées par ajout d'agents tels que des polyalcools, des polyacides conduisant à des résines polymères. Cependant ces additifs ne sont pas forcément compatibles avec les cations et conduisent à des solutions dont l'adhérence sur des substrats n'est pas bien adaptée à des dépôts par centrifugation ou par trempage sur des substrats.

30 Dans ce contexte, la demanderesse a déposé une demande de brevet publiée sous le numéro 431999 proposant un procédé de dépôt d'une composition céramique en couche mince à partir d'une solution homogène dont la rhéologie peut être adaptée au dépôt par centrifugation ou par trempage. Les cations sont solubilisés dans une solution où une
35 polymérisation (ou maturation) est provoquée par la réaction de deux composés organiques : l'acétylacétone (ACAC) et l'hexaméthylènetétramine (HMTA).

Plus précisément ces deux composés mis en présence à chaud d'un acide conduisent à une espèce polymérique. L'ensemble ainsi constitué est donc un liant comprenant des grains d'oxydes métalliques.

Cette résine peut ensuite être déposée sur un substrat, pour être
5 portée à haute température et conduire à l'obtention d'une céramique en couche mince.

Plus précisément la résine déposée sur le substrat est tout d'abord portée à une température de calcination de l'ordre de 500° C. Lors de cette opération on évapore le solvant et l'on calcine certaines espèces
10 chimiques pour obtenir des oxydes amorphes.

On procède alors à une opération de recuit rapide à environ 700° C pour obtenir la phase cristalline désirée de la céramique correspondante.

Durant l'opération de calcination on génère de nombreuses
15 contraintes dues à l'évaporation du solvant et à la calcination de certains composés.

L'invention propose d'utiliser une résine réticulée, pouvant être calcinée ultérieurement de manière à réduire les contraintes occasionnées lors de ce chauffage pour la fabrication de céramique ou de verre.

20 De plus cette résine réticulée permet d'obtenir de manière très directe des motifs céramiques de très petites dimensions par rapport aux solutions de l'art antérieur.

En effet la résine divulguée dans la demande de brevet N° 431999 peut avantageusement être insolée par rayonnement ultraviolet pour
25 conduire à une résine réticulée dont les performances sont améliorées.

C'est pourquoi l'invention a plus précisément pour objet une résine réticulée caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau obtenu à partir du mélange d'un ou plusieurs alcoxydes simples ou complexes de métal ou de silicium, d'acétylacétone et d'hexaméthylène tétramine, puis chauffage et
30 insolation dudit mélange.

Selon une variante de l'invention, les alcoxydes simples métalliques sont de type alcoxyde de titane ou alcoxyde de zirconium.

Selon une autre variante de l'invention, l'alcoxyde complexe métallique est élaboré à partir de carboxylate de plomb, d'alcoxyde de titane.
35 et d'alcoxyde de zirconium.

Selon une variante de l'invention, le mélange comprend en outre des agents photo-initiateurs pour augmenter les performances de la résine réticulée obtenue.

Ces agents peuvent être notamment des photo-initiateurs radicalaires de type l'Irgacure 184 ou 1800 de la société Ciba, ou bien encore de la benzophénone ou de la diphenylcétone.

Selon une variante de l'invention le solvant est de type 2 éthyl hexanol et/ou acide acétique.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'une
10 céramique ou d'un verre comprenant :

- la réalisation d'une solution d'alcoxydes métalliques dans de l'acétylacétone ;
- l'obtention d'une résine photosensible par réaction à chaud d'un acide et d'hexaméthylène tétramine avec ladite solution ;
- 15 - le dépôt de la résine photosensible sur un substrat ;
- l'insolation de la résine photosensible par un rayonnement ultraviolet ;
- la calcination de la résine réticulée.

L'insolation de la résine photosensible par rayonnement ultraviolet
20 conduit à un gel plus dense et donc à des couches d'oxydes de verre ou de céramique plus épaisses que selon l'art antérieur.

Selon une variante de l'invention le substrat est du verre.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de motifs céramique ou de verre à la surface d'un substrat, caractérisé en ce
25 que :

- l'insolation est effectuée au travers d'un masque de manière à définir des motifs insolés et des motifs non insolés ;
- il comprend la dissolution des motifs non insolés dans un solvant.

30 De tels motifs céramiques sont notamment utilisés dans des applications de type mémoires ferroélectriques, condensateurs intégrés, détecteurs pyro-électriques pour l'imagerie ou la détection infrarouge, ou bien encore capteurs et microsystèmes piézo-électriques etc...

C'est pourquoi l'invention a enfin pour objet des composants de
35 type condensateur, transducteur piézoélectrique ou mémoire ferroélectrique

obtenus à partir du procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'invention.

Selon l'art antérieur, il est possible de déposer une couche d'oxyde à la surface d'un substrat au moyen de procédés de type pulvérisation cathodique ou procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'organo-métalliques (MOCVD), puis de définir des motifs sur ladite couche d'oxyde au moyen de procédés de photolithographie classiques.

Ainsi, on peut déposer une résine photosensible à la surface d'une couche de céramique préalablement réalisée à la surface d'un substrat. On insole au travers d'un substrat ladite résine photosensible au travers d'un masque, puis on dissout la résine insolée ou non insolée (selon qu'il s'agit d'une résine négative ou positive) à l'aide d'un solvant. La Figure 1 illustre les différentes étapes d'un procédé de photolithographie permettant de définir des motifs céramiques.

Plus précisément la Figure 1a représente une couche de céramique 1 sur un substrat 0, recouvert d'une couche de résine photosensible 2. La Figure 1b schématise la résine photosensible 2 insolée au travers d'un masque 3. Les parties insolées de la résine peuvent devenir insolubles dans certains solvants alors que les parties non insolées demeurent solubles dans lesdits solvants. On définit ainsi un masque permettant par exemple de graver les parties non masquées de la Figure 1c, par un acide de type HCl/HF dans le cas de couche fine de PZT, pour obtenir les motifs illustrés en Figure 1d. Cette attaque chimique est isotrope et n'autorise pas une résolution très fine. Typiquement il est difficile de réaliser des motifs d'une largeur inférieure à 10 μm .

La résine réticulée selon l'invention permet de réaliser directement des motifs céramique ou verre, en s'affranchissant de la nécessité d'utiliser une résine de masquage et un procédé de gravure isotrope.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- les Figures 1a-1d illustrent les étapes de procédé de masquage selon l'art connu pour définir des motifs céramiques ;

- les Figures 2a-2c illustrent les étapes de procédé selon l'invention pour définir des motifs céramiques ;
- les Figures 3a et 3b, illustrent une couche d'oxydes métalliques de quelques microns d'épaisseur sur un substrat silicium avant et après frittage ;
- les Figures 4a et 4b illustrent des motifs d'oxydes métalliques de quelques microns d'épaisseur sur un substrat silicium avant et après frittage, obtenus selon l'invention.

10 Nous allons décrire l'invention dans le cadre d'un exemple d'oxyde de plomb, de zirconium et de titane (PZT) mais l'invention s'applique tout aussi bien à la fabrication de silice, ou d'oxydes réfractaires de type TiO_2 , ZrO_2 ...

15 Première étape :

Elaboration d'une solution A à base d'alcoxydes métalliques

1 mole de 2 éthyl-hexanoate de plomb

0,5 mole de n butoxyde de zirconium, et 0,5 mole de n butoxyde de titane,

20 sont mélangés à 60° C.

on choisit un carboxylate lourd, le 2 éthyl-hexanoate pour obtenir une résine suffisamment visqueuse pour un dépôt sur le substrat conduisant à une épaisseur suffisante.

25 Le mélange précédent est mis en présence d'acétylacétone à raison d'1 mole d'ACAC par mole de Pb.

On peut avantageusement y ajouter un solvant de type alcool lourd par exemple du 2 éthyl-hexanol pour ajuster la viscosité de ladite solution.

30 On obtient ainsi une solution A à base d'oxydes de plomb, de zirconium, de titane et d'ACAC.

Deuxième étape :

Réalisation d'une solution B à base d'HMTA

35 Parallèlement on réalise le mélange de 0,5 mole d'hexaméthylène tétramine (HMTA) en présence de 100 cm³ d'acide acétique à 60° C. Il est

tout aussi possible de remplacer l'acide acétique, par de l'acide propanoïque ou de l'acide trifluoroacétique.

Troisième étape :

5 **Réalisation d'une résine photosensible à base d'alcoxydes métalliques**

Les solutions A et B sont mises en présence et sont chauffées pour former la résine.

Typiquement on peut chauffer à 118° C durant environ
10 15 minutes. Plus la température est élevée plus la résine est visqueuse.

On obtient ainsi une résine de PZT dans laquelle les grains d'oxydes PZT sont pris dans une matrice polymère formée à partir de HMTA et d'ACAC.

15 Quatrième étape :

Insolation de la résine photosensible pour former la résine réticulée

La résine 11 formée en étape 3 peut typiquement avoir une viscosité cinématique de l'ordre de 25 centistokes et être déposée par des
20 méthodes classiques de centrifugation ou de trempage à la surface d'un substrat 01 (Figure 2a).

On procède alors à l'insolation de la résine par un rayonnement ultraviolet typiquement à 335 nm permettant de, densifier la résine et la rendre insoluble à certains solvants dont le 2 éthyl hexanol et/ou acide
25 acétique dilué.

L'insolation peut avantageusement être réalisée au travers d'un masque mécanique 31 de manière à définir des motifs solubles 11 et des motifs insolubles 12 dans la couche de résine (Figure 2b).

Il est particulièrement intéressant de définir les motifs d'oxydes
30 préalablement à l'étape de cuisson ou frittage correspondant à la densification. Les motifs solubles dans du 2 éthyl hexanol et/ou acide acétique sont ensuite éliminés pour ne laisser en place que les motifs insolubles 12 (Figure 2c).

En effet selon les procédés de l'art antérieur, les couches de
35 résine au-delà d'une épaisseur de l'ordre de 2 microns, déposées sur des

plaques d'environ 10 cm de diamètre par exemple ont tendance à failler lors de l'étape de frittage en raison des contraintes générées entre la couche et le substrat lors de la diminution de volume lié au passage d'un gel poreux à un oxyde dense. Pour les mêmes raisons, le substrat peut avoir tendance à
5 fléchir.

Lorsque les motifs sont définis photochimiquement dans la couche de résine avant frittage, les contraintes sont diminuées pour deux raisons :

- le gel initial est plus dense du fait du rayonnement ultraviolet ;
- la surface sous laquelle s'exercent ces contraintes est plus
10 faible et celles-ci peuvent relaxer sur les bords du motif comme illustré en Figures 3 et 4 qui représentent respectivement Figures 3a et 3b une couche d'oxyde 13 de quelques microns sur un substrat silicium 03 avant frittage et après frittage et
15 Figures 4a et 4b des motifs d'oxydes 14 préalablement réalisés de quelques microns d'épaisseur sur un substrat silicium 04 avant frittage et après frittage.

Typiquement les motifs céramiques ainsi définis sans déformation, peuvent avoir aussi bien des dimensions inférieures à quelques microns que des dimensions de quelques dizaines voir quelques centaines de microns.

20 En effet selon l'invention les étapes de photolithographie, insolation puis dissolution permettent notamment l'obtention de motifs très fins contrairement aux opérations de gravure chimique isotrope de céramique de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

- 5 1. Résine réticulée caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau obtenu à partir du mélange d'au moins, un ou plusieurs alcoxydes simples ou complexes de métal ou de silicium, de l'acétylacetone, de l'hexaméthylène tétramine et d'un acide, puis chauffage et insolation dudit mélange.
- 10 2. Résine réticulée selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'alcoxyde métallique est de type alcoxyde de titane.
- 15 3. Résine réticulée selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'alcoxyde métallique est de type alcoxyde de zirconium.
4. Résine réticulée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend un alcoxyde complexe de plomb/zirconium et titane.
- 20 5. Résine réticulée selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'alcoxyde complexe de plomb, zirconium et titane est obtenu à partir de carboxylate de plomb, d'alcoxyde de zirconium et d'alcoxyde de titane.
- 25 6. Résine réticulée selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'acide est de l'acide acétique.
7. Résine réticulée selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'acide est de l'acide propanoïque.
- 30 8. Résine réticulée selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'acide est de l'acide trifluoroacétique.
- 35 9. Résine réticulée selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent photo-initiateur.

10. Procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre comprenant :

- la réalisation d'une solution d'alcoxydes simples ou complexes métalliques ou de silicium dans de l'acétylacétone ;
- 5 - l'obtention d'une résine par réaction à chaud d'un acide et d'hexaméthylène tétramine à ladite solution ;
- le dépôt de la résine sur un substrat ;
- l'insolation de la résine par un rayonnement ultraviolet ;
- 10 - la calcination de la résine insolée, pour obtenir la céramique ou le verre.

11. Procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon la revendication 10, caractérisé en ce que la solution d'alcoxydes simples ou complexes métalliques ou de silicium est réalisée en présence d'un alcool
15 lourd, de type 2 éthyl-hexanol.

12. Procédé de fabrication de céramique ou de verre selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que les alcoxydes simples métalliques sont de l'alcoxyde de zirconium ou de l'alcoxyde de titane.

20

13. Procédé de fabrication de céramique ou de verre selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'élaboration d'alcoxyde métallique complexe à partir de carboxylate de plomb, d'alcoxyde de zirconium et d'alcoxyde de titane.

25

14. Procédé de fabrication de motifs céramique ou de verre à la surface d'un substrat selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que :

- l'insolation est effectuée au travers d'un masque de manière à
30 définir des motifs insolés et des motifs non insolés ;
- il comprend la dissolution des motifs non insolés dans un solvant.

15. Procédé de fabrication de motifs céramique ou de verre selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant est de type 2 éthyl hexanol et/ou acide acétique dilué.

5 16. Procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que le substrat est du verre.

10 17. Procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que le substrat est du silicium.

15 18. Condensateur caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir du procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'une des revendications 10 à 15.

20 19. Transducteur piézo-électrique caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir du procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'une des revendications 10 à 15.

25 20. Mémoire ferroélectrique caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir du procédé de fabrication d'une céramique ou d'un verre selon l'une des revendications 10 à 15.

1/3

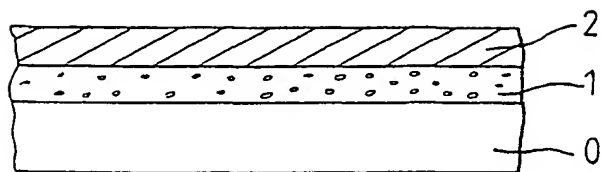


FIG.1a

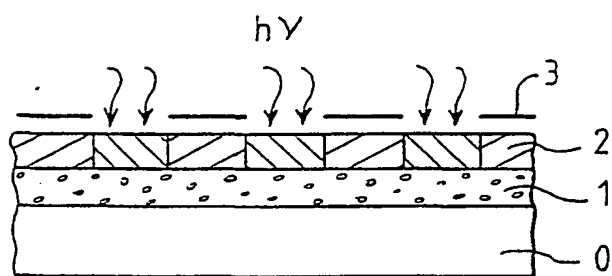


FIG.1b

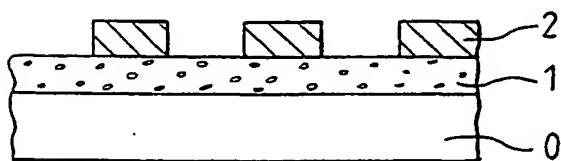


FIG.1c

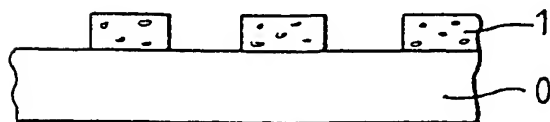


FIG.1d

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/3

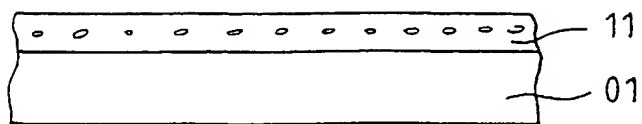


FIG. 2a

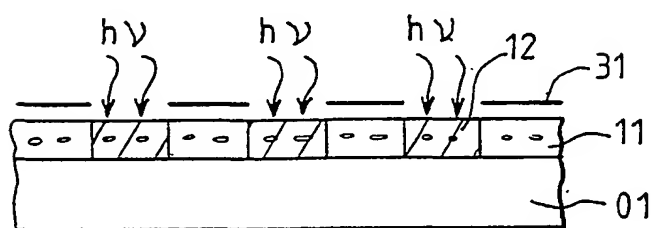


FIG. 2b

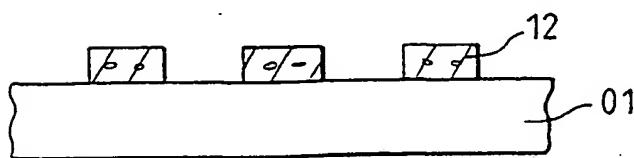


FIG. 2c

THIS PAGE BLANK (USPTO)

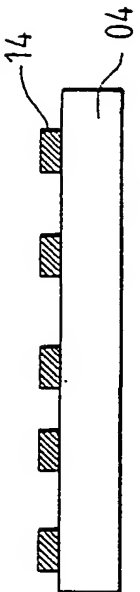


FIG. 3a

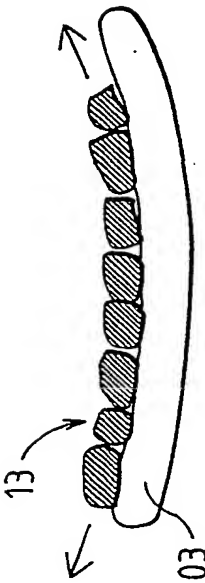
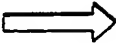


FIG. 3b

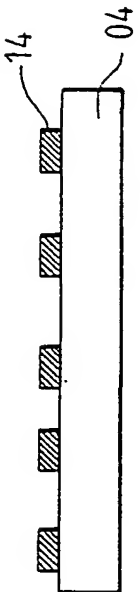


FIG. 4a

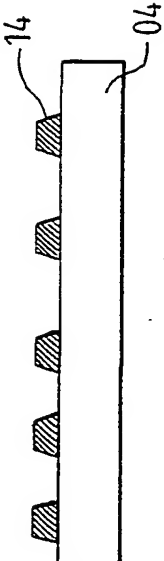
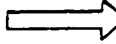


FIG. 4b

THIS PAGE BLANK (USE TO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 01/02189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 846 686 A (KAMISAWA AKIRA) 8 December 1998 (1998-12-08) figure 4	1, 10, 14
A	TOHGE N ET AL: "DIRECT FINE-PATTERNING OF PZT THIN FILMS USING PHOTSENSITIVE GEL FILMS DERIVED FROM CHEMICALLY MODIFIED METAL-ALKOXIDES" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN ELECTRONICS, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, vol. 10, no. 4, June 1999 (1999-06), pages 273-277, XP000912742 ISSN: 0957-4522 the whole document	1, 10, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2001

Date of mailing of the international search report

29/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 01/02189

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 431 999 A (THOMSON CSF) 12 June 1991 (1991-06-12) cited in the application the whole document	1-6, 10, 14
A	WO 97 33310 A (MATSUSHITA ELECTRONICS CORP ; SYMETRIX CORP (US)) 12 September 1997 (1997-09-12) the whole document	1, 10, 14
A	SCHWARTZ R W ET AL: "EFFECTS OF ACETYLACETONE ADDITIONS ON PZT THIN FILM PROCESSING" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1995, XP000933537 the whole document	
A	KWON Y T ET AL: "Effect of sol-gel precursors on the grain structure of PZT thin films" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, US, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, vol. 34, no. 5, 15 March 1999 (1999-03-15), pages 749-760, XP004179912 ISSN: 0025-5408 the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02189

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5846686 A	08-12-1998	JP 5132561 A	28-05-1993
		JP 2851193 B	27-01-1999
		JP 5136471 A	01-06-1993
		JP 5132562 A	28-05-1993
		US 5627013 A	06-05-1997
EP 0431999 A	12-06-1991	FR 2654720 A	24-05-1991
		DE 69007757 D	05-05-1994
		DE 69007757 T	28-07-1994
		US 5244691 A	14-09-1993
WO 9733310 A	12-09-1997	US 5972428 A	26-10-1999
		EP 0826236 A	04-03-1998
		JP 2000513500 T	10-10-2000
		TW 406290 B	21-09-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C de Internationale No

PCT/FR 01/02189

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01L21/316

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 846 686 A (KAMISAWA AKIRA) 8 décembre 1998 (1998-12-08) figure 4	1, 10, 14
A	TOHGE N ET AL: "DIRECT FINE-PATTERNING OF PZT THIN FILMS USING PHOTSENSITIVE GEL FILMS DERIVED FROM CHEMICALLY MODIFIED METAL-ALKOXIDES". JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN ELECTRONICS, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, vol. 10, no. 4, juin 1999 (1999-06), pages 273-277, XP000912742 ISSN: 0957-4522 le document en entier	1, 10, 14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Königstein, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D de Internationale No
PCT/FR 01/02189

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 431 999 A (THOMSON CSF) 12 juin 1991 (1991-06-12) cité dans la demande le document en entier ----	1-6, 10, 14
A	WO 97 33310 A (MATSUSHITA ELECTRONICS CORP ; SYMETRIX CORP (US)) 12 septembre 1997 (1997-09-12) le document en entier ----	1, 10, 14
A	SCHWARTZ R W ET AL: "EFFECTS OF ACETYLACETONE ADDITIONS ON PZT THIN FILM PROCESSING" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 1995, XP000933537 le document en entier ----	
A	KWON Y T ET AL: "Effect of sol-gel precursors on the grain structure of PZT thin films" MATERIALS RESEARCH BULLETIN, US, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, vol. 34, no. 5, 15 mars 1999 (1999-03-15), pages 749-760, XP004179912 ISSN: 0025-5408 le document en entier -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D' de Internationale No

PCT/FR 01/02189

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5846686 A	08-12-1998	JP 5132561 A	28-05-1993
		JP 2851193 B	27-01-1999
		JP 5136471 A	01-06-1993
		JP 5132562 A	28-05-1993
		US 5627013 A	06-05-1997
EP 0431999 A	12-06-1991	FR 2654720 A	24-05-1991
		DE 69007757 D	05-05-1994
		DE 69007757 T	28-07-1994
		US 5244691 A	14-09-1993
WO 9733310 A	12-09-1997	US 5972428 A	26-10-1999
		EP 0826236 A	04-03-1998
		JP 2000513500 T	10-10-2000
		TW 406290 B	21-09-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 62165	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 02189	Date du dépôt international (jour/mois/année) 06/07/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 07/07/2000
Déposant THALES		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

2b _____

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 62165	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 01/02189	Date du dépôt international(jour/mois/année) 06/07/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 07/07/2000
Déposant THALES		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégi**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégi est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

2b _____

☐ Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE OPERATION EN MATIERE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSELIN, Sophie
Thales Intellectual Property
13, av. du Prés. Salvador Allende
F-94117 Arcueil Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 29 août 2001 (29.08.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 62165	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR01/02189	Date du dépôt international (jour/mois/année) 06 juillet 2001 (06.07.01)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 07 juillet 2000 (07.07.00)
Déposant THALES etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
07 juil 2000 (07.07.00)	00/08920	FR	08 août 2001 (08.08.01)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Homero HERNANDEZ

no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

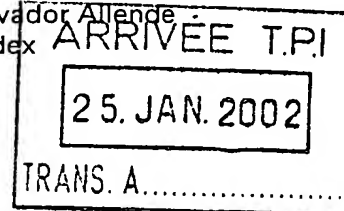
AVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DÉSIGNÉS

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

ESSELIN, Sophie
Thales Intellectual Property
13, av. du Prés. Salvador Allende
F-94117 Arcueil Cedex
FRANCE



Date d'expédition (jour/mois/année) 17 janvier 2002 (17.01.02) ✓		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire 62165			
Demande internationale n° PCT/FR01/02189	Date du dépôt international (jour/mois/année) 06 juillet 2001 (06.07.01)	Date de priorité (jour/mois/année) 07 juillet 2000 (07.07.00)	
Déposant THALES etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a **communiqué**, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
EP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
17 janvier 2002 (17.01.02) sous le numéro WO 02/05340

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international (actuellement, tous les États contractants du PCT sont liés par le chapitre II).

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en **phase nationale**, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le Guide du déposant du PCT, volume II.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
n° de télécopieur (41-22) 740.14.35	n° de téléphone (41-22) 338.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)